

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 27 259 A 1

⑤ Int. Cl. 6:
C 08 B 30/12
C 08 B 31/08
C 08 B 31/02
C 08 F 251/00
C 08 L 3/02

⑳ Aktenzeichen: 196 27 259.9
㉑ Anmeldetag: 8. 7. 96
㉒ Offenlegungstag: 15. 1. 98

DE 196 27 259 A 1

㉑ Anmelder:
Südstärke GmbH, 86529 Schrobenhausen, DE

㉒ Erfinder:
Gräfe, Jürgen E., 86561 Aresing, DE; Mahl, Jakob,
Dr., 86529 Schrobenhausen, DE; Gräfe, Philip, 86561
Aresing, DE

㉓ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 42 07 465 A1
DE 26 48 453 A1
GB 11 84 514
US 36 42 500
EP 00 59 050 A2

Chemical Abstracts: Vol. 121, 1994, Ref. 299618w;
Vol. 120, 1994, Ref. 321755s;
Vol. 73, 1970, Ref. 78776j;
Vol. 75, 1971, Ref. 141430a;
Vol. 77, 1972, Ref. 34806x;
Vol. 76, 1972, Ref. 5126z;

CAPLUS Abstract: 1972:125558;
1972: 5126;
ENERGY Abstract, 91(15):92502;
JICST-EPLUS Abstract: 930789355;
910121604;
890619750;

㉔ Verfahren zur molekularen Veränderung von Stärke und stärkehaltigen Stoffen durch Korpuskularstrahlen

㉕ Bei den bekannten molekularen Eingriffen wird bisher in wäßriger Lösung gearbeitet und mittels Chemikalien aktiviert, modifiziert oder depolymerisiert. Das neue Verfahren depolymerisiert ohne chemische Zusätze in pulvrig-körniger Form. Das Verfahren aktiviert reaktionsfähige Gruppen für zusätzliche Veresterungen, Veretherungen und Pfropfpolymerisationen. Korpuskularstrahlen, die von natürlichen oder künstlichen Strahlungsquellen erzeugt sind, werden zur erfindungsgemäßen Herstellung verwendet. Die molekular veränderten makromolekularen Kohlenhydrate eignen sich in allen Anwendungsbereichen herkömmlicher Stärken.

DE 196 27 259 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 063/110

3/26

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur molekularen Veränderung von Stärke und stärkehaltigen Stoffen durch Korpuskularstrahlen, die von natürlichen und/oder künstlichen Strahlern emittiert werden. Die Kohlenhydrate behalten dabei die grundlegenden physikalischen Eigenschaften, wie ihre Affinität zu Wasser sowie die Eigenschaft in Wasser ab einer bestimmten Temperatur zu verkleistern und in molekular-disperse Lösung zu gehen.

Die auch als Elektronenstrahlung bezeichnete Korpuskularstrahlung läßt sich durch ein elektrisches Feld beschleunigen und bündeln. Die Strahlen bestimmter Art sind bekannt bei der Bildröhre des Fernsehempfängers, bei der Röntgenröhre, beim Elektronenmikroskop, sowie beim Elektronenstrahlschweißen und -schneiden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Derivatisierung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diese unter Erhalt ihrer pulvrigen oder körnigen Struktur mit den hochenergetischen Elektronen behandelt, wodurch weit mehr Aktivplätze erzeugt werden. So erhalten die Makromoleküle leichteren Zugang bei späteren chemischen Reaktionsprozessen.

Durch die von den hochenergetischen Elektronen ausgelösten Reaktion werden Bindungen gespalten, wodurch der Grad der Polymerisation herabgesetzt wird. Der Spaltungsgrad und somit der DP läßt sich durch Bemessung der Strahlungsstärke präzise beeinflussen.

Als Ausgangsstoffe werden bestimmte Kohlenhydrate ganz allgemein eingesetzt. Solche sind die isolierten Stärken aus allen bekannten Ursprüngen, stärkehaltige Materialien, wie Getreidemehle, pflanzliche Hydrokolloide, wie beispielsweise Guarmehl, Alginate und Pektine.

Bei der praktischen Durchführung werden die Ausgangsstoffe bevorzugt auf einem Förderband durch eine Behandlungsanlage transportiert. Sie laufen an der Strahlungsquelle vorbei, wodurch eine gleichmäßige Behandlung des gesamten Materials gewährleistet ist.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten niedriger molekularen Produkte bieten eine Reihe offensichtlicher Vorteile gegenüber herkömmlichen Depolymerisationsmethoden. Sie sind in Wasser löslich unter Erhalt von niedriger viskosen Lösungen als die der Ausgangsstoffe.

Derart niedrig viskose Stärkeprodukte mußten bislang durch aufwendige Reaktionsmechanismen hergestellt werden. Die dem Fachmann bekannten Verfahren sind die sauer katalysierte Dextrinierung, die oxidative Molekülsplaltung mittels Natriumhypochlorit in einer wäßrigen Suspension sowie die enzymatische Hydrolyse durch Amylasen zur Verringerung des DP.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Produkte können für zahlreiche Zwecke verwendet werden, wie sie für die vorbezeichneten depolymerisierten Stärken und stärkehaltigen Produkte ganz allgemein bekannt sind. Nach dem Verfahren läßt sich dieser Vorgang einfach, effizient, kostensparend und ohne Wärmebehandlung bzw. Chemikalien durchführen. Aufgrund der nicht chemischen Depolymerisation entstehen auch keine Abfall- oder Nebenprodukte, es fällt keinerlei Abwasser an und entlastet damit den Herstellungsprozeß und die Umwelt.

Ein weiterer Vorteil der Elektronenstrahlbehandlung ist die Aktivierung von Reaktionszentren, was für den Fall wichtig ist, falls anschließend noch chemische Reaktionen in an sich bekannter Weise durchgeführt werden

sollen. Insbesondere Pfropfpolymerisationen, Veresterungen und Veretherungen laufen schneller ab und verkürzen die Reaktionszeiten, wobei gleichzeitig das Eindringen der Behandlungschemikalien verbessert und die Reaktionseffizienz erhöht werden kann. Auf der anderen Seite können auch bereits chemisch modifizierte Stärke und/oder stärkehaltige Produkte der erfindungsgemäßen Behandlung unterworfen werden, um beide, die chemische und die nicht chemische Derivatisierung zu vereinen.

Die allgemeinen Vorteile des Verfahrens sind also Vereinfachung des Handling, weil die pulvrige bzw. körnige Substanz — so wie sie ist — umgewandelt wird. Der Produktionsaufwand wird erheblich gesenkt, es fallen keine Chemikalienkosten an, Schadstoff- und/oder Abwasserentsorgung entfallen gänzlich.

BEISPIEL 1

Native Kartoffelstärke mit einer Viskosität von 2180 mPa·s bei 25°C, gemessen nach Brabender, Meßdose 250 cmg in 4%iger wäßriger Lösung und einem Raumgewicht von 650 g/L wird auf ein Förderband in 30 mm dicker Lage aufgebracht, durch eine Behandlungsanlage transportiert und mit 10 Millionen Volt Elektronenstrahlen durchdrungen. Nach einer Behandlungszeit von wenigen Sekunden verläßt die Stärke in äußerlich unveränderter Form die Anlage. Eine Messung der Viskosität zeigt, daß nunmehr die 10%ige Lösung in Wasser eine Viskosität von 15 mPa·s aufweist, gemessen mit dem Brookfield-Viskosimeter, Spindel 2 bei 100 Upm. Diese depolymerisierte Stärke findet Anwendung für die Oberflächenpräparation von Papier.

BEISPIEL 2

Eine mittels quartärer Ammoniumverbindungen veretherte kationische Stärke wird nach Beispiel 1 behandelt. Die Viskosität sinkt von 150 mPa·s in 7,2%iger Lösung auf 10 mPa·s in 7,2%iger Lösung. Die gesenkte Viskosität ist Ausdruck für die Depolymerisation. Diese depolymerisierte kationische Stärke kann in der Leimpreßung als Papierimprägnierung eingesetzt werden.

BEISPIEL 3

Eine durch Korpuskularstrahlung nach Beispiel 1 behandelte Stärke wird in Wasser suspendiert, alkalisiert und unter gleichzeitiger Zugabe von Vinylacetat und weiterem verdünnten Alkali in an sich bekannter Weise verestert. Die Reaktionseffizienz steigt von 70% auf über 80% an. Die Analyse erfolgt durch Verseifung der Estergruppen und Titration der auf diese Weise freigesetzten Acetatgruppen.

Dieser molekular depolymerisierte Stärkeester kann beispielsweise als Klebstoff oder in Papierstreichfarbrezepturen als natürliches Bindemittel eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur molekularen Veränderung von Stärke und stärkehaltigen Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß die pulvrigen oder körnigen Ausgangsstoffe unter Erhalt ihrer Struktur einer Korpuskularstrahlung ausgesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, daß man die Strahlung durch ein elektrisches Feld beschleunigt und/oder bündelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch Depolymerisation dieser Stoffe.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch die Aktivierung reaktionsfähiger Gruppen und/oder zusätzliche chemische Derivatisierung der Stärke bzw. der stärkehaltigen Produkte. 5
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie vor und/oder nach der Strahlenemission verethert, verestert oder pfropf- 10
polymerisiert werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -